

009654770

WPI Acc No: 1993-348321/199344

Film-forming cosmetic material with good applicability, etc. - contg. as film-forming agent a resin having gps. capable of forming hydrogen bonds

Patent Assignee: KAO CORP (KAOS)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 5255041	A	19931005	JP 92347925	A	19921228	199344 B

Priority Applications (No Type Date): JP 923750 A 19920113

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 5255041	A		10	A61K-007/00	

Abstract (Basic): JP 5255041 A

Material contains, as a film-forming agent, an aq. resin emulsion contg. resin of a wt. average molecular wt. of at least 30,000 contg. 30 wt. % of structural units of one or more polymerisable unsatd. monomers of those having gp. capable of a hydrogen bond (other than gps. forming a salt) and those having a salt-forming gp.

The monomer having a gp. forming a hydrogen bond is pref. a (meth)acrylamide monomer.

Another new film-forming cosmetic material contains, as a film forming agent, and aq. dispersion of self-dispersing polymer particles prep'd. by copolymerising polymerisable unsatd. monomer mixt. contg. 0.5-70 mol. % of at least one polymerisable unsatd. monomer having a salt-forming gp. to obtain a copolymer of a wt. average molecular wt. of 30,000, purifying an organic solvent soln. of copolymer, adding water and distilling away the solvent.

The (meth)acrylamide monomer is pref.

N-(1,1-dimethyl-3-oxybutyl)acryl amide.

USE/ADVANTAGE - The materials have good applicability and a quick drying property and forms a film of high strength.

Dwg. 0/0

Derwent Class: A14; A96; D21; G02

International Patent Class (Main): A61K-007/00

International Patent Class (Additional): C08L-033/26; C09D-133/26

?

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-255041

(43) 公開日 平成5年(1993)10月5日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K 7/00	U	9165-4C		
	J	9165-4C		
	N	9165-4C		
C 0 8 L 33/26	L J V	7921-4J		
C 0 9 D 133/26	P F Y	7921-4J		

審査請求 未請求 請求項の数9(全10頁)

(21) 出願番号 特願平4-347925
(22) 出願日 平成4年(1992)12月28日
(31) 優先権主張番号 特願平4-3750
(32) 優先日 平4(1992)1月13日
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000918
花王株式会社
東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(72) 発明者 渡部 和代
和歌山市砂山南1-3-9 レディースマ
ンション砂山南310号
(72) 発明者 井伊 篤彦
和歌山市舟津町4丁目14-1 ニューハイ
ツ舟津103号
(72) 発明者 澤田 道隆
和歌山市善明寺727-120
(74) 代理人 弁理士 古谷 馨 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 皮膜形成性化粧料

(57) 【要約】

【目的】 塗布性、乾燥性に優れ、十分な皮膜強度を有する皮膜形成性化粧料を提供する。

【構成】 水素結合を形成し得る基（塩生成基を除く）を有する重合性不飽和単量体及び塩生成基を有する重合性不飽和単量体からなる群から選ばれる1種又は2種以上の重合性不飽和単量体を構成単位として30重量%以上含み、重量平均分子量が30,000以上である樹脂からなる水系樹脂エマルジョン、あるいは塩生成基を有する重合性不飽和単量体の少なくとも一種を0.5～70モル%含む重合性不飽和単量体混合物を共重合させてなる重量平均分子量が30,000以上である共重合体の有機溶剤溶液を精製した後水を加えるか或いは水を加えた後精製し有機溶剤を留去することにより得られる自己分散型ポリマー微粒子の水分散液を皮膜形成剤として配合してなる皮膜形成性化粧料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素結合を形成し得る基（塩生成基を除く）を有する重合性不飽和単量体及び塩生成基を有する重合性不飽和単量体からなる群から選ばれる1種又は2種以上の重合性不飽和単量体を構成単位として30重量%以上含み、重量平均分子量が30,000以上である樹脂からなる水系樹脂エマルジョンを皮膜形成剤として配合してなることを特徴とする皮膜形成性化粧料。

【請求項2】 水素結合を形成し得る基（塩生成基を除く）を有する重合性不飽和単量体が（メタ）アクリルアミド系モノマーである請求項1記載の皮膜形成性化粧料。

【請求項3】 （メタ）アクリルアミド系モノマーがN-(1,1-ジメチル-3-オキソブチル)アクリルアミドである請求項2記載の皮膜形成性化粧料。

【請求項4】 塩生成基を有する重合性不飽和単量体の少なくとも一種を0.5～70モル%含む重合性不飽和単量体混合物を共重合させてなる重量平均分子量が30,000以上である共重合体の有機溶剤溶液を、精製した後水を加えるか、或いは水を加えた後精製し、有機溶剤を留去することにより得られる、自己分散型ポリマー微粒子の水分散液を皮膜形成剤として配合してなることを特徴とする皮膜形成性化粧料。

【請求項5】 塩生成基を有する重合性不飽和単量体の少なくとも一種を0.5～70モル%及び水素結合を形成し得る基（塩生成基を除く）を有する重合性不飽和単量体を30～99重量%含む重合性不飽和単量体混合物を共重合させてなる重量平均分子量が30,000以上である共重合体の有機溶剤溶液を、精製した後水を加えるか、あるいは水を加えた後精製し、有機溶剤を留去することにより得られる、自己分散型ポリマー微粒子の水分散液を皮膜形成剤として配合してなることを特徴とする皮膜形成性化粧料。

【請求項6】 水素結合を形成し得る基（塩生成基を除く）を有する重合性不飽和単量体が（メタ）アクリルアミド系モノマーである請求項5記載の皮膜形成性化粧料。

【請求項7】 重合性不飽和単量体混合物中の（メタ）アクリルアミド系モノマーの含有量が30～99.5モル%である請求項6記載の皮膜形成性化粧料。

【請求項8】 （メタ）アクリルアミド系モノマーが、N-(1,1-ジメチル-3-オキソブチル)アクリルアミドである請求項6記載の皮膜形成性化粧料。

【請求項9】 皮膜形成性化粧料がバック化粧料である請求項1～8のいずれか一項に記載の皮膜形成性化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は皮膜形成性化粧料、特にバック化粧料に関し、詳しくは単独配合でもバックとし

での使用に耐え得るだけの高い皮膜強度を有し、また塗布性、乾燥性、臭い等の点で優れた水系樹脂エマルジョンを、主たる皮膜形成剤として配合してなる皮膜形成性化粧料に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 現在バック等の皮膜形成性化粧料市場の主流をなしているビニルタイプのパック化粧料は、その殆どすべてが部分鹸化型ポリビニルアルコール（PVA）を主たる皮膜形成剤として配合するものである。PVAは皮膜強度や安全性の面では非常に優れた性質を有するが、塗布性（べたつき、伸びの悪さ、液だれ）、乾燥性（乾きが遅い）、臭い（酢酸臭）、及び皮膜の水分透過性（水分透過速度が速く十分な保湿効果が得られない）の面での問題が指摘されており、近年、ビニルタイプのパック化粧料に関するこれらの問題を解決するために幾つかの試みがなされ始めている。

【0003】 一つは主に臭いの改善に関するもので、PVAの代わりに他の水溶性ポリマー、例えばプルランに代表されるようなPVAに匹敵する高い皮膜強度を持ち且つ安全性の高い天然多糖類等を主たる皮膜形成剤として用いることにより、長期の保存にも安定で且つ酢酸臭のないパック化粧料を得る方法である。しかしながら、これらの水溶性ポリマーは酢酸臭はないものの特有の不快感臭を持つものが多く、また塗布性や乾燥性に関しても特にPVAを凌駕しないために実際の製品には殆ど用いられていない。

【0004】 もう一つは主に塗布性及び乾燥性の改善に関するもので、チクソトロピー性が高く、高濃度化が可能な水系樹脂エマルジョンを、単独又はPVAや上記の水溶性ポリマーと併用して配合することにより、クリーム状で塗りやすく且つ即乾性のパック化粧料を得る方法である。水系樹脂エマルジョンとしては、ビニル系樹脂エマルジョンや合成ゴムラテックス、アクリル系樹脂エマルジョンのような乳化重合又は分散重合或いはソープフリー乳化重合によって合成される種々の水系樹脂エマルジョンがあり（特公昭51-12939号、特公昭55-3817号、特公昭57-77611号、特公昭59-62512号、特開平1-261318号）、特に合成ゴムラテックスについては皮膜の水分透過性が低く、高い保湿効果があるとされている。しかしながら、上記の水系樹脂エマルジョンの多くは、皮膜強度が低いので単独での使用はほぼ不可能であり、実際には多量のPVAや他の水溶性ポリマーの併用を要するため、製品系ではその利点は殆ど活かされていない。その他に、多くの水系樹脂エマルジョンには、分散安定性や、残存不純物由来の臭い等の問題がある。従って、水系樹脂エマルジョンを主たる皮膜形成剤として用いたパック化粧料等の皮膜形成性化粧料を作成するためには、上記の課題を解決する必要がある。

【0005】

3

【課題を解決するための手段】係る状況に鑑み、本発明者らは、塗布性、乾燥性に優れ、十分な皮膜強度を有する皮膜形成性化粧料、特にバック化粧料を得べく鋭意検討を重ねた結果、特定の水系樹脂エマルジョン、或いは特定の方法で得られる自己分散型ポリマー微粒子の水分散液を皮膜形成剤として用いることが有効であることを見だし、更に自己分散型ポリマー微粒子の水分散液を用いた場合には、安定性に優れ、高度な精製が可能であることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0006】即ち本発明は、水素結合を形成し得る基（塩生成基を除く）を有する重合性不飽和単量体及び塩生成基を有する重合性不飽和単量体からなる群から選ばれる1種又は2種以上の重合性不飽和単量体を構成単位として30重量%以上含み、重量平均分子量が30,000以上である樹脂からなる水系樹脂エマルジョンを皮膜形成剤として配合してなることを特徴とする皮膜形成性化粧料を提供するものである。

【0007】また本発明は、塩生成基を有する重合性不飽和単量体の少なくとも一種を0.5~70モル%含む重合性不飽和単量体混合物を共重合させてなる重量平均分子量が30,000以上である共重合体の有機溶剤溶液を、精製した後水を加えるか、或いは水を加えた後精製し、有機溶剤を留去することにより得られる、自己分散型ポリマー微粒子の水分散液を皮膜形成剤として配合してなることを特徴とする皮膜形成性化粧料を提供するものである。

【0008】更に本発明は、塩生成基を有する重合性不飽和単量体の少なくとも一種を0.5~70モル%及び水素結合を形成し得る基（塩生成基を除く）を有する重合性不飽和単量体を30~99重量%含む重合性不飽和単量体混合物を共重合させてなる重量平均分子量が30,000以上である共重合体の有機溶剤溶液を、精製した後水を加えるか、あるいは水を加えた後精製し、有機溶剤を留去することにより得られる、自己分散型ポリマー微粒子の水分散液を皮膜形成剤として配合してなることを特徴とする皮膜形成性化粧料を提供するものである。

【0009】本発明において、水素結合を形成し得る基とは、比較的強い水素結合を形成し得る塩生成基以外の官能基である。具体的には、水酸基、アミド基、ポリエーテル基、糖残基等が挙げられる。一般に水系樹脂エマルジョンには、(メタ)アクリル酸エステル系の重合性不飽和単量体が多く用いられているが、(メタ)アクリル酸エステルを主たる構成成分とする水系樹脂エマルジョンから作成した皮膜の強度は、バック化粧料等の皮膜形成性化粧料に用いるには不十分である。従って、エステル基も弱い水素結合を形成することは知られているが、本発明における水素結合を形成し得る基にはエステル基は含まれない。

【0010】本発明に用いられる水素結合を形成し得る基（塩生成基を除く）を有する重合性不飽和単量体（以

4

下、水素結合性単量体と略す)としては、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-オキサー5-ヒドロキシベンチル、N-(2,2,2-トリスヒドロキシメチル)エチルメタクリルアミド等の水酸基含有単量体；(メタ)アクリルアミド、N-(1,1-ジメチル-3-オキソプロピル)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N-t-ブチルアクリルアミド、N-i-プロピルアクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド等のアミド基含有単量体；次式

$\text{CH}_2=\text{CHCOO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{R}$ ($n=1\sim300$; $\text{R}=\text{H}$ 又は CH_3)

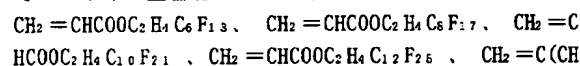
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{R}$ ($n=1\sim300$; $\text{R}=\text{H}$ 又は CH_3)

等で表されるポリエチレンオキサイド基、ポリプロピレンオキサイド基を有する(メタ)アクリル酸エステル等のポリエーテル基含有単量体；メタクリル酸グルコシルエチル等の糖残基含有単量体が挙げられる。これらの水素結合性単量体としては、(メタ)アクリルアミド系モノマーが好ましく、特にN-(1,1-ジメチル-3-オキソプロピル)アクリルアミドが好ましい。

【0011】本発明に用いられる塩生成基を有する重合性不飽和単量体としては、カチオン性の単量体として、不飽和3級アミン含有モノマー、不飽和アンモニウム塩含有モノマー等があり、具体的には、ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、2-エチル-5-ビニルピリジンの如きモノビニルピリジン類；N,N-ジメチルアミノスチレン、N,N-ジメチルアミノメチルスチレンの如きジアルキルアミノ基を有するスチレン類；N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピルアクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピルメタクリレートの如きアクリル酸又はメタクリル酸のジアルキルアミノ基を有するエステル類；2-ジメチルアミノエチルビニルエーテルの如きジアルキルアミノ基を有するビニルエーテル類；N-(N',N'-ジメチルアミノエチル)アクリルアミド、N-(N',N'-ジメチルアミノエチル)メタクリルアミド、N-(N',N'-ジエチルアミノエチル)アクリルアミド、N-(N',N'-ジエチルアミノエチル)メタクリルアミド、N-(N',N'-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド、N-(N',N'-ジメチルアミノプロピル)メタクリルアミド、N-(N',N'-ジエチルアミノプロピル)アクリルアミド、N-(N',N'-ジエチルアミノプロピル)メタクリルアミドの如きジアルキルアミノ基を有するアクリルアミド又はメタクリルアミド類、あるいはこれらをハ

ロゲン化アルキル（アルキル基の炭素数1から18、ハロゲンとして塩素、臭素、ヨウ素）、ハロゲン化ベンジル、例えば塩化ベンジル又は臭化ベンジル、アルキル又はアリールスルホン酸、例えばメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸又はトルエンスルホン酸のアルキルエステル（アルキル基の炭素数1から18）、及び硫酸ジアルキル（アルキル基の炭素数1から4）の如き公知の4級化剤で4級化したもの等が挙げられる。又、アニオン性の単量体としては、不飽和カルボン酸モノマー、不飽和スルホン酸モノマー、不飽和リン酸モノマー等があり、10 具体的には、不飽和カルボン酸モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、2-メタクリロイルオキシメチルコハク酸等、又はそれらの無水物及び塩があり、不飽和スルホン酸モノマーとしては、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-スルホプロピル（メタ）アクリル酸エステル、ビス（3-スルホプロピル）-イタコン酸エステル等及びそれらの塩、その他2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリル酸の硫酸モノエステル及びそれらの塩20 があり、不飽和リン酸モノマーとしては、ビニルホスホン酸、ビニルホスフェート、ビス（メタアクリロキシエチル）ホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイロキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイロキシエチルホスフェート、ジブチル-2-アクリロイロキシエチルホスフェート、ジブチル-2-メタクリロイロキシエチルホスフェート、ジオクチル-2-（メタ）アクリロイロキシエチルホスフェート等が挙げられる。

【0012】本発明に用いられる、水素結合性単量体及び塩生成基を有する重合性不飽和単量体からなる群から選ばれる重合性不飽和単量体と共重合し得る重合性不飽和単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシル等のアクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-アミル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ドデシル等のメタクリル酸エステル類；スチレン、ビニルトルエン、2-メチルスチレン、クロルスチレン等のスチレン系モノマー；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル等のエポキシ基含有モノマー；次式



10

20

30

40

50

3) $\text{COOC}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{F}_{13}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_4\text{C}_8\text{F}_{17}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_4\text{C}_{10}\text{F}_{21}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_4\text{C}_{12}\text{F}_{25}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_4-(\text{CF}_2)_6-\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}-(\text{CF}_2)_8-\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_4-(\text{CF}_2)_6-\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-(\text{CF}_2)_8-\text{H}$ 等で示されるフッ化アルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステル；並びにアクリロニトリル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0013】水素結合性単量体及び塩生成基を有する重合性不飽和単量体からなる群から選ばれる重合性不飽和単量体を構成単位として含む水系樹脂エマルジョンの製造には、上記の水素結合性単量体及び塩生成基を有する重合性不飽和単量体からなる群から選ばれる1種又は2種以上の重合性不飽和単量体と、必要によりこれらと共重合し得る重合性不飽和単量体の1種又は2種以上とを用いることができ、製造方法としては、通常の乳化重合、ソープフリー乳化重合、懸濁重合、分散重合、沈澱重合、自己分散型ポリマー微粒子の合成法等が挙げられる。水素結合性単量体及び塩生成基を有する重合性不飽和単量体からなる群から選ばれる重合性不飽和単量体のポリマー中の含有率は、バック等の皮膜形成性化粧料としての皮膜強度を発現するためには、30重量%以上必要であり、好ましくは40重量%以上である。

【0014】乳化重合には、公知のアニオン性、カチオン性またはノニオン性乳化剤が用いられ、懸濁重合及び分散重合には、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カチオン化セルロース等の公知の水溶性高分子が用いられる。重合開始剤としては、公知のラジカル重合開始剤が用いられる。例えば、過硫酸ナトリウムに代表される過硫酸化物、t-ブチルヒドロペルオキシドに代表されるヒドロ過酸化化物類、過酸化ジ-t-ブチルに代表される過酸化ジアルキル類、過酸化ラウロイルに代表される過酸化ジアシル類、過酸酐t-ブチルに代表される過酸エステル類、メチルエチルケトンペルオキシドに代表されるケトンペルオキシド類、及び2,2'-アゾビス（イソブチロニトリル）、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルワレロニトリル）、1,1'-アゾビス（シクロヘキサノ-1-カルボニトリル）等に代表されるアゾ系重合開始剤、レドックス系ラジカル重合開始剤等が挙げられる。

【0015】本発明の水素結合性単量体及び／又は塩生成基を有する重合性不飽和単量体を構成単位として30重量%以上含む樹脂の重量平均分子量は30,000以上であり、好ましくは100,000以上である。重量平均分子量が30,000未満では十分な皮膜物性を得ることができない。また水素結合性単量体及び／又は塩生成基を有する重合性不飽和単量体を構成単位として30重量%以上含む水系樹脂エマルジョンの粒子径は特に制限はないが、好ましくは10~10000 nmの範囲である。

【0016】本発明で用いる自己分散型ポリマー微粒子の精製過程を除く製造方法は、特開昭63-280702号公報に記載されており、塩生成基を有する重合性不飽和単量

7

体、及びそれらと共重合し得る重合性不飽和単量体の中から、それぞれ、1種又は2種以上を選択して用いることが出来る。また、これらの数種類の重合性不飽和単量体混合物から共重合体を得るための重合方法としては、上記のラジカル重合開始剤を用い、従来公知の方法、例えば、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等を適宜用いることが出来る。共重合体の有機溶剤溶液は、(i)、種々の方法により得られた共重合体を単離した後、該溶剤に溶解する方法、(ii)有機溶剤中で溶液重合を行う方法等により得ることが出来るが、製造工程の簡易さという点を考慮した場合、上記(ii)の方法が好ましい。

【0017】本発明の自己分散型ポリマー微粒子の製造に用いられる有機溶剤としては親水性有機溶剤が好ましく、具体的にはアルコール系、ケトン系あるいはエーテル系等の溶剤が挙げられる。アルコール系溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、第2級ブタノール、第3級ブタノール、イソブタノール、ジアセトンアルコール等が挙げられるが、好ましくはイソプロパノールである。ケトン系溶剤としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソプロピルケトン等が挙げられる。エーテル系溶剤としては、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等が挙げられる。これらの親水性有機溶剤は1種又は2種以上が混合して用いられ、必要によっては、高沸点親水性有機溶剤を併用しても良い。高沸点親水性有機溶剤としては、フェノキシエタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、3-メチル-3-ブトキシブタノール等がある。

【0018】本発明の自己分散型ポリマー微粒子の製造に用いられる単量体混合物中の塩生成基を有する重合性不飽和単量体の含有量は0.5~70モル%であり、0.5~60モル%が好ましい。この範囲の値を越えても、又、未満であっても、良好な分散安定性を持つ自己分散型ポリマー微粒子が得られない。本発明に用いられる塩生成基を有する重合性不飽和単量体と共重合し得る重合性不飽和単量体としては、前述した通り特に限定を受けるものではないが、共重合体を得る際の重合安定性、得られる自己分散型ポリマー微粒子の分散安定性、配合後の皮膜形成性化粧料の安全性、機械的物性或いは保存安定性を良好な状態に保ち、且つ、バックとして十分に使用可能な高い皮膜の引張強度を持つ共重合体を得るためには、上記のような水素結合性単量体を重合性不飽和単量体中に30~99重量%含有することが好ましく、特に水素結合

8

性単量体として(メタ)アクリルアミド系モノマーを、重合性不飽和単量体混合物中に30~99.5モル%含有することが好ましく、40~99.5モル%含有することがより好ましい。更に(メタ)アクリルアミド系モノマーの中でも、*N*-(1,1-ジメチル-3-オキソブチル)アクリルアミドが最も好ましい。

【0019】本発明の自己分散型ポリマー微粒子を形成する共重合体の重量平均分子量は30,000以上であり、好ましくは50,000以上であり、更に好ましくは100,000以上である。重量平均分子量が30,000未満では十分な皮膜物性を得ることができない。

【0020】本発明の自己分散型ポリマー微粒子の水分散液を得るには、上記の如き方法により得られた共重合体の有機溶剤溶液の精製を行う。精製は、乳化重合等により得られる従来の水分散系ポリマーと同様、水系への転相後のポリマー水分散液の状態で共沸により減圧留去する方法等を用いて行うことも可能であるが、これに加えて、他の水分散系ポリマーには無い、本発明の自己分散型ポリマー微粒子に特徴的な状態、即ち、数種類の重合性不飽和単量体混合物から任意の重合方法により得られた共重合体の疎水性或いは親水性有機溶剤溶液、及び、必要に応じ中和を行った共重合体の親水性有機溶剤溶液、或いは、親水性有機溶剤/水混合溶液について行うことが可能である。この場合、減圧留去法よりもより高度な精製の期待できる様々な方法、例えば、限外濾過やポリマーの再沈等の方法の適用が可能であり、これらの中でも、精製の高度さ及び工程の簡便さを考慮した場合、限外濾過法を用いることが最も好ましい。

【0021】限外濾過の具体的な条件等については特に限定されるものではないが、用いる限外濾過膜の材質としては、セラミック等に代表される、疎水性及び親水性有機溶剤、中和に用いる酸又は塩基、残留モノマー、種々の不純物や分解物等による侵食を受けない材質のものをを用いることが望ましい。限外濾過による精製工程を経て製造した転相型自己分散型ポリマー微粒子の水分散液中に含まれる残留モノマー等の不純物の量は、従来の分散系ポリマーの一般的な精製方法である、共沸による減圧留去法のみによる精製を行った場合と比較して、減圧留去法による除去の可能な低沸点物質についても、同等若しくはそれ以下であり、更に、高沸点物質やイオン性物質、或いはポリマー微粒子中に溶解し易い物質等、減圧留去法による除去が非常に困難なものについても、低沸点物質と同様に高度の精製が可能である。

【0022】上記のような精製を行った後の共重合体の有機溶剤溶液を、先ず必要に応じ中和剤を加えて塩生成基をイオン化し、続いて水を加えた後、有機溶剤の一部又は全部を留去し、水系に転相することにより本発明に用いられる自己分散型ポリマー微粒子の水分散液が得られる。この時、中和剤としては塩生成基の種類に応じてそれぞれ公知の酸或いは塩基を用いれば良い。酸として

は、例えば塩酸、硫酸等の無機酸、酢酸、プロピオン酸、乳酸、コハク酸、グリコール酸等の有機酸が挙げられる。また、塩基としては、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン等の3級アミン類、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられるが、上記に限定されるものではない。また、水を加えた後に上記のような精製処理を行い、その後、有機溶剤の一部又は全部を留去し水系に転相することによっても本発明に用いられる自己分散型ポリマー微粒子の水分散液を得ることができる。

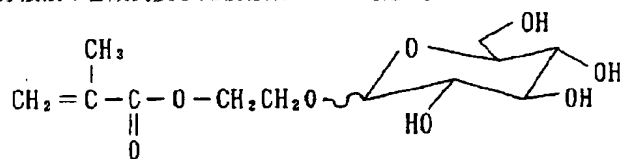
【0023】本発明で用いる均一で、且つ、機械的及び保存安定性に優れた自己分散型ポリマー微粒子の粒子径は、特に限定を受けるものではないが、好ましくは10~1000nmの範囲であり、更に好ましくは10~300nmの範囲である。

【0024】次に、上記の水系樹脂エマルジョンもしくは自己分散型ポリマー微粒子の水分散液を主たる皮膜形成剤として用いた皮膜形成性化粧料、特にピールオフタイプのバック化粧料の配合について述べると、水系樹脂エマルジョンもしくは自己分散型ポリマー微粒子の配合量は、ポリマー固形分にして10~60重量%である。10重量%未満の場合には、実用上必要な強度を与えるだけの皮膜の厚さを得るのが困難となり、60重量%を越える場合には、バック化粧料の粘度が高くなり、塗布性が低下する。更に、水系樹脂エマルジョンもしくは自己分散型ポリマー微粒子の配合量を、好ましくは25~60重量%とすることにより、従来の水溶性ポリマーを用いたバック化粧料には無い、高い乾燥性を持つバック化粧料を得ることができる。

【0025】本発明の皮膜形成性化粧料には、化粧品業界で従来から広く使用されている様々な薬効成分、及び、保湿剤、油剤、香料、着色料、分散剤、保存料、防腐剤等、種々の添加剤を適宜配合することが可能であり、更に、必要に応じて、その他の添加剤を加えても良い。本発明の皮膜形成性化粧料は、毛髪用、皮膚用又は薬用化粧料として、バック化粧料の他、アイシャドウ、マスカラ、アイライナー等のアイメイクアップ化粧料、眉墨、毛髪用着色料、ネイルエナメル等に用いることができる。

【0026】

【実施例】以下に本発明の水系樹脂エマルジョン、自己分散型ポリマー微粒子の水分散液の合成例及び比較合成*



【0031】合成例4

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計のついた反応

*例、皮膜形成性化粧料の実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0027】合成例1

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素導入管の付いた反応器中に、水 150重量部、過硫酸アンモニウム 0.5重量部、乳化剤としてポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム 2.0重量部を仕込み、窒素ガス置換を行った。一方、滴下ロート中に、重合性不飽和単量体として N-*t*-ブチルアクリルアミド43.7重量部、アクリル酸 *n*-ブチル38.5重量部、アクリル酸エチル 8.6重量部、アクリル酸 9.2重量部を仕込んだ。窒素雰囲気下、反応器内の混合溶液を攪拌しながら70℃まで昇温し、滴下ロート中の混合溶液を3時間かけて徐々に滴下し、更に3時間70℃で熟成することにより共重合体の水分散液を得た。水蒸気蒸留法を用いて精製を行った後、更に減圧下加熱して濃縮を行うことにより、ポリマー固形分濃度が40重量%の水系樹脂エマルジョンを得た。

【0028】合成例2

合成例1と同条件において、重合性不飽和単量体として N-(1,1-ジメチル-3-オキシブチル)アクリルアミド40.3重量部、アクリル酸 *n*-ブチル29.5重量部、アクリル酸 2-エチルヘキシル10.6重量部、メタクリル酸メチル19.6重量部を用いて、水系樹脂エマルジョンを得た。

【0029】合成例3

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計の付いた反応器中に、水 150重量部、部分鹼化ポリビニルアルコール (EG-30、日本合成(株)製) 1重量部を仕込んだ。別個に下記式(1)で表されるメタクリル酸グルコシルエチル(日本精化(株)製)40.0重量部、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル10.0重量部、アクリル酸 *n*-ブチル30.0重量部、アクリル酸 2-エチルヘキシル20.0重量部、及び過酸化ラウロイル0.3重量部からなる溶液を調製し、上記反応器に加えホモジナイザーで懸濁液を作成した。次に、反応器内の懸濁液を攪拌しながら70℃まで昇温し、5時間反応させた後、合成例1と同様に精製、濃縮し、ポリマー固形分濃度が40重量%の水系樹脂エマルジョンを得た。

【0030】

【化1】

器中に、水 500重量部、エタノール 100重量部、ポリビニルピロリドン2重量部、アクリル酸10重量部、N-

(2,2,2-トリシドロキシメチル)エチルメタクリルアミド30重量部、メタクリル酸3-オキサー5-ヒドロキシベンチル60重量部、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)0.5重量部を加え、反応器内の混合液を攪拌しながら70℃まで昇温し、5時間反応させた後、合成例1と同様に精製、濃縮し、ポリマー固形分濃度が40重量%の水系樹脂エマルジョンを得た。

【0032】比較合成例1

合成例1と同条件において、重合性不飽和単量体として、メタクリル酸メチル28重量部、アクリル酸n-ブチル25.5重量部、アクリル酸エチル25.1重量部、アクリル酸10.9重量部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル10.5重量部を用い、水系樹脂エマルジョンを得た。

【0033】合成例5

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素導入管の付いた反応器中に、重合溶媒として、アセトン75重量部、重合性不飽和単量体としてN-tert-ブチルアクリルアミド21.9重量部、アクリル酸n-ブチル19.2重量部、アクリル酸エチル4.3重量部、アクリル酸4.6重量部、開始剤として、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.34重量部を仕込み、窒素ガス置換を行った。一方、滴下ロート中にも反応器中と全く同じ組成、同じ量の混合溶液を、十分に窒素置換を行った後仕込んだ。窒素雰囲気下、反応器内の混合溶液を攪拌しながら80℃まで昇温し、滴下ロート中の混合溶液を2時間かけて徐々に滴下した。滴下終了3時間後、2,2'-アゾイソブチロニトリル0.68重量部を加え、更に5時間80℃で熟成することにより共重合体を得た。

【0034】共重合体溶液を室温まで冷却し、アセトン200重量部を加えて希釈したものについて、東芝セラミック社のセラミック濾過装置を用いて限外濾過法による精製を行った。この時、適宜追加する溶媒としてアセトンを用いた。精製後の共重合体溶液に、攪拌下、1規定濃度の水酸化ナトリウム74.5重量部を加えて共重合体中の塩生成基を一部中和し、イオン交換水400重量部を加えた後、減圧下70℃でアセトンを完全に留去し、更に、一部の水を留去することにより濃縮し、ポリマー固形分濃度が40重量%の自己分散型ポリマー微粒子の水分散液を得た。

【0035】合成例6

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素導入管の付いた反応器中に、重合溶媒としてメチルエチルケトン30重量部、重合性不飽和単量体としてN-(1,1-ジメチル-3-オキソプロピル)アクリルアミド36.0重量部、アクリル酸n-ブチル5.8重量部、アクリル酸2-エチルヘキシル6.7重量部、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド1.5重量部、ラジカル重合開始剤として2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.03重量部を仕込み、窒素ガス置換を行った。一方、滴下ロート中にも反応器中と全く同じ組成、同じ量の混合溶液を、十分に窒素置換を

行った後に仕込んだ。窒素雰囲気下、反応器内の混合溶液を攪拌しながら80℃まで昇温し、滴下ロート中の混合溶液を2時間かけて徐々に滴下した。滴下終了3時間後、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.03重量部をメチルエチルケトン5重量部に溶解した溶液を加え、更に5時間80℃で熟成することにより共重合体を得た。共重合体溶液を室温まで冷却し、メチルエチルケトン200重量部を加えて希釈したものについて、東芝セラミック社のセラミック濾過装置を用いて限外濾過法による精製を行った。精製後の共重合体溶液に、攪拌下、1規定濃度の塩酸12.2重量部を加えて共重合体中の塩生成基を一部中和し、イオン交換水400重量部を加えた後、減圧下70℃でメチルエチルケトンを完全に除去し、更に、一部の水を留去することにより濃縮し、ポリマー固形分濃度が40重量%の自己分散型ポリマー微粒子の水分散液を得た。

【0036】合成例7

合成例6において、重合性不飽和単量体としてN-(1,1-ジメチル-3-オキソプロピル)アクリルアミド29.1重量部、アクリル酸n-ブチル18.4重量部、アクリル酸2.5重量部を用い、その他の方法は全て合成例6に示した処方に従うことによって共重合体を得た。得られた共重合体について、更に、合成例6と全く同様に、限外濾過法による精製を行った。精製後の共重合体溶液に、攪拌下、1規定濃度の水酸化ナトリウム24.4重量部を加えて共重合体中の塩生成基を一部中和した後、合成例6の処方に従って水系への転相、濃縮を行うことにより、ポリマー固形分濃度が40重量%の自己分散型ポリマー微粒子の水分散液を得た。

【0037】合成例8

合成例5において、重合溶媒としてメチルエチルケトン50重量部、重合性不飽和単量体としてメタクリル酸メチル19.8重量部、アクリル酸n-ブチル12.6重量部、アクリル酸エチル12.3重量部、アクリル酸5.3重量部、ラジカル重合開始剤として2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.05重量部を用い、その他は合成例5と同様にして共重合体を得た。得られた共重合体溶液について、適宜追加する溶媒としてメチルエチルケトンを用い、合成例5の処方に従って限外濾過法による精製を行った。精製後の共重合体溶液に、攪拌下、1規定濃度の水酸化ナトリウム82重量部を加えて共重合体中の塩生成基を一部中和し、イオン交換水400重量部を加えた後、減圧下70℃でメチルエチルケトンを完全に留去し、更に、一部の水を留去することにより濃縮し、ポリマー固形分濃度が40重量%の自己分散型ポリマー微粒子の水分散液を得た。

【0038】合成例9

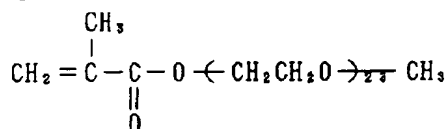
合成例5において、反応器及び滴下ロート中に、重合溶媒としてアセトンを75重量部、重合性不飽和単量体としてメタクリル酸エチル15.8重量部、アクリル酸エチル17.9重量部、メタクリル酸7.2重量部、下記式(2)で表

される化合物（商品名NK-M230G，新中村化学（株）製）

9.1重量部、ラジカル重合開始剤として2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.15重量部を用い、その他は合成例5と同様にして共重合体を得た。得られた共重合体溶液について、適宜追加する溶媒としてアセトンを用い、合成例5に従って限外濾過法による精製を行った。精製後の共重合体溶液に、攪拌下、1規定濃度の水酸化ナトリウム8.4重量部を加えて共重合体中の塩生成基を一部中和し、イオン交換水400重量部を加えた後、減圧下70℃でアセトンを完全に留去し、更に、一部の水を留去することにより濃縮し、ポリマー固形分濃度が40重量%の自己分散型ポリマー微粒子の水分散液を得た。

【0039】

【化2】



【0040】合成例10

合成例6に従って溶液重合を行うことにより得られた共重合体を、メチルエチルケトン200重量部を加えて希釈した後、限外濾過法による精製を行わずに、そのまま合成例6の処方に従って中和、水系への転相、濃縮を行うことにより、ポリマー固形分濃度が40重量%の転相型自己分散型ポリマー微粒子の水分散液を得た。

【0041】比較合成例2

溶液重合時の重合溶媒及び反応終了後の希釈溶媒としてメチルエチルケトン30重量部の代わりにイソプロピルアルコール50重量部を用い、更に、ラジカル開始剤である2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを0.03重量部から0.06重量部に変更し、その他は、合成例7と全く同様の処方に従って、ポリマー固形分濃度が40重量%の自己分散型ポリマー微粒子の水分散液を得た。

【0042】合成例1～10及び比較合成例1～2で得た水系樹脂エマルジョンについて、ポリマーの重量平均分子量、粒子径及び水系樹脂エマルジョンを成膜して得られるフィルムの引張強度を以下に示す方法により測定した。結果を表1に示す。

・重量平均分子量の測定方法

ポリマーを減圧下、105℃で2時間乾燥し、標準物質としてポリスチレン、溶媒としてテトラヒドロフランを用い、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した。

・粒子径の測定方法

コールター社製粒径測定装置NMにより測定した。

【0043】・引張強度の測定方法

離型紙上に水系樹脂エマルジョンを塗布した後、室温で約8時間乾燥させて得た膜厚0.05±0.01mmのフィルムについて、オリエンテック（株）製の高性能万能型材料試験機（TENSILON UCT-100）を用いて測定した。

【0044】

【表1】

	重量平均分子量	粒子径 (nm)	引張強度 (kgf/cm ²)
合成例 1	870,000	120	121
合成例 2	630,000	150	165
合成例 3	720,000	1200	110
合成例 4	200,000	1500	103
合成例 5	120,000	60	206
合成例 6	150,000	70	263
合成例 7	200,000	60	291
合成例 8	170,000	60	123
合成例 9	190,000	70	151
合成例 10	150,000	80	257
比較合成例 1	1030,000	110	52
比較合成例 2	20,000	70	75

【0045】実施例1～10及び比較例1～2
上記配合例1～10及び比較配合例1～2で得られた水系樹脂エマルジョンを皮膜形成剤として用いたピールオフタイプのバック化粧料を、下記の製法及び配合処方例に従って製造し、様々な性能についての比較を行った。製法は、表2の配合処方例に示すポリマー水分散液、1,3-ブチレングリコール、及びカーボボール940以外の成分を、70℃に加熱しながらホモミキサーで攪拌し、均一*

*な溶液とする。これに、攪拌下、70℃でカーボボール940を加えて分散させ、更に、ポリマー水分散液及び1,3-ブチレングリコールを加えて十分に混和した後、室温に冷却して脱気することにより、実施例1～10及び比較例1～2のバック化粧料を得た。

【0046】

【表2】

バック化粧料配合処方例	
ポリマー35%水分散液	91.0 wt%
1,3-ブチレングリコール	2.0
カーボボール 940 ^{*1}	0.3
レオドールスーパー SP-S 10 ^{*2}	0.5
レオドール TW-S120 ^{*3}	0.2
スクワラン	3.0
エキセパール DG-MI ^{*4}	2.0
エマノーン CH-40 ^{*5}	1.0
合 計	100.0

【0047】注)

*1:カルボキシビニルポリマー

*2:ソルビタンモノステアレート (非イオン性界面活性剤)

*3:ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート (非イオン性界面活性剤)

*4:ミリスチン酸-イソステアリン酸ジグリセライド

*5:ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油 (非イオン性界面活性剤)

実施例1～10及び比較例1～2で得られたバック化粧料の種々の物性について、下記の方法により評価した。また、部分鹸化ポリビニルアルコールを皮膜形成剤として用いた市販のバック化粧料についても同様に物性を評価した。その結果を表3に示す。

【0048】評価方法

(1) 乾燥性

室温25℃、相対湿度60%の条件下、皮膚上に試料を塗布した後、剥離可能な皮膜を形成するのに要する時間を測定する。

○:10分以内、△:10～20分、×:20分以上

(2) 安定性

試料を室温35℃、相対湿度60%の条件下、30日間放置した後、分散状態、色、臭い、pH等の変化、及び分解物の有無について評価する。

(3) 剥離性

30 室温25℃、相対湿度60%の条件下、皮膚上に試料を塗布した後、10分間乾燥させて生じた皮膜を、皮膚上から剥離することにより評価する。

(4) 無臭性

乾燥前の試料の臭いを官能評価する。

(5) 塗布性

試料を皮膚上に塗布するとき感触(べたつき、おもさ、液だれ等)を官能評価する。

尚、上記評価項目(2)～(5)については、評価結果を以下の様に判定した。

40 【0049】◎:極めて良好、○:良好、△:普通、

×:不良

【0050】

【表3】

	ポリマー (皮膜形成剤)	乾燥性	安定性	剥離性	無臭性	塗布性
実施例 1	合成例 1	○	○	○	○	○
実施例 2	合成例 2	○	○	○	○	○
実施例 3	合成例 3	○	○	○～△	○	○
実施例 4	合成例 4	○	○	○～△	○	○
実施例 5	合成例 5	○	◎	◎～○	◎	◎
実施例 6	合成例 6	○	◎	◎	◎	◎
実施例 7	合成例 7	○	◎	◎	◎	◎
実施例 8	合成例 8	○	◎	○	◎	◎
実施例 9	合成例 9	○	◎	○	◎	◎
実施例 10	合成例 10	○	◎	◎	△	◎
比較例 1	比較合成例 1	○	○	×	○	○
比較例 2	比較合成例 2	○	◎	×	◎	◎
市販バック 化粧品	部分鹼化ポリビ ニルアルコール	×～△	×～△	◎	×	×

【0051】表3より明らかな通り、本発明によるビールオフタイプのバック化粧料は、要求される各物性において、満足な性能を示すものである。

【0052】

【発明の効果】本発明に係わる水素結合性単量体及び塩生成基を有する重合性不飽和単量体からなる群から選ばれる重合性不飽和単量体を構成単位として含む水系樹脂エマルジョンから得られる皮膜は、皮膜中でポリマー間に水素結合が形成されと考えられ、通常の水系樹脂エマルジョンに比し強度が高く、バック等の皮膜形成性化粧料の皮膜形成剤として使用することが可能である。また本発明に係わる自己分散型ポリマー微粒子の皮膜に関しても、通常の水系樹脂エマルジョンに比し強度が高いため、バック等の皮膜形成性化粧料の皮膜形成剤として

使用することが可能である。これは、一般に水系樹脂エマルジョンでは、粒子間の融着が不十分であるが、自己分散型ポリマー微粒子は乳化剤、保護コロイドを使用せず、かつ粒径が小さいため粒子間の融着が十分に進行して均一な皮膜が形成されているためと考えられる。更に、水素結合性単量体を構成成分として含む自己分散型ポリマー微粒子からは、上記の2つの効果が合わされるため、非常に強靱な皮膜が得られる。また、自己分散型ポリマー微粒子においては、限外濾過による精製が可能であるので、残留モノマー等の低沸点物質、高沸点物質やイオン性物質、或いはポリマー微粒子中に溶解し易い物質等を高度に精製することが可能であり、臭い等の点で有利となる。

フロントページの続き

(72)発明者 近藤 昭裕
和歌山市関戸1-2-27

(72)発明者 八木 浩
埼玉県南埼玉郡宮代町中央2-8-20 立
春荘B-203